

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C01B 15/10, C11D 3/39, 17/00</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/02555</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>26. Januar 1995 (26.01.95)</b>
 (21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/01271</b>  (22) Internationales Anmeldedatum: <b>23. April 1994 (23.04.94)</b>		 (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, SI, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
 (30) Prioritätsdaten: <b>P 43 24 104.2 17. Juli 1993 (17.07.93) DE</b>		 Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
 (71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt am Main (DE)</b>			
 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>BERTSCH-FRANK, Birgit [DE/DE]; Scheffelstrasse 4c, D-79618 Rheinfelden (DE). BEWERSDORF, Martin [DE/DE]; Kasseler Strasse 22, D-63571 Gelnhausen (DE). KLASSEN, Claas-Jürgen [DE/DE]; Frankfurter Strasse 23, D-63517 Rodenbach (DE). LIESER, Thomas [DE/DE]; Treuerer Strasse 1, D-63457 Hanau (DE). MÜLLER, Klaus [DE/DE]; In den Stimpfen 11, D-63594 Hasselroth (DE). ROLLMANN, Jürgen [DE/DE]; Dorfmauerweg 14, D-63762 Pfäumheim (DE).</b>			

(54) Title: COATED SODIUM PERCARBONATE PARTICLES, METHOD OF PRODUCING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: UMHÜLLTE NATRIUMPERCARBONATPARTIKEL, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

In the prior art, sodium percarbonate is coated with compounds which produce a stabilizing action in order to increase the shelf life. There is a need for an improved, boron-free, coating for sodium percarbonate. Proposed by the invention is a particle coating containing sodium carbonate plus one or more optionally partly hydrated magnesium compounds, preferably magnesium sulphate, in a single coat or in separate coats. The coating preferably contains two coats. The particles are produced by spraying aqueous solutions containing the coating compounds on to sodium percarbonate in a fluidized bed and at the same time evaporating off the water. Their long shelf life makes particles coated in this way suitable for use in washing, bleaching and cleaning agents.

(57) Zusammenfassung

Bekanntlich wird Natriumpercarbonat zwecks Erhöhung der Lagerstabilität mit stabilisierend wirkenden Komponenten umhüllt. Bedarf besteht an verbessertem, borfrei umhülltem Natriumpercarbonat. Erfindungsgemäß umhüllte Natriumpercarbonatpartikel enthalten in der Umhüllung Natriumcarbonat und zusätzlich eine oder mehrere Magnesiumverbindungen, vorzugsweise Magnesiumsulfat, in gegebenenfalls teilweise hydratisierter Form in einer einzigen oder in getrennten Schichten der Umhüllung. Bevorzugte umhüllte Natriumpercarbonatpartikel enthalten zwei Schichten. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel erfolgt durch Aufsprühen von Hülkkomponenten enthaltenden wässrigen Lösungen auf Natriumpercarbonat in der Wirbelschicht unter gleichzeitigem Verdampfen des Wassers. Aufgrund der hohen Lagerstabilität eignen sich die erfindungsgemäßen Partikel zur Verwendung in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Bahamas	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Newzealand
BJ	Benin	IR	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolici	VN	Vietnam

**Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, Verfahren zu  
deren Herstellung und deren Verwendung**

**Beschreibung**

**Die Erfindung richtet sich auf umhüllte Natriumpercarbonatpartikel aus einem Kern aus Natriumpercarbonat und einer Natriumcarbonat enthaltenden Umhüllung, welche 1 bis 25 Gew.-% des Natriumpercarbonats ausmacht. Die umhüllten Natriumpercarbonatpartikel, welche zusätzlich eine Magnesiumverbindung als Hüllkomponente enthalten, zeichnen sich durch eine hohe Lagerstabilität in Gegenwart von Waschmittelpulvern in feucht-warmer Umgebung aus. Die Erfindung richtet sich ferner auf ein Verfahren zur Herstellung der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel durch Aufbringen einer ein- oder mehrschichtigen Umhüllung in der Wirbelschicht. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel als Bleichkomponenten in Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen.**

Natriumpercarbonat ( $2\text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}_2$ ) findet als Aktivsauerstoffkomponente in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln Verwendung. Aufgrund der ungenügenden Lagerstabilität des Natriumpercarbonats in warm-feuchter Umgebung sowie in Gegenwart verschiedener Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten muß Natriumpercarbonat gegen den Verlust an

Aktivsauerstoff ( $O_2$ ) stabilisiert werden. Ein wesentliches Prinzip zur Stabilisierung besteht darin, die Natriumpercarbonatteilchen mit einer Hülle aus stabilisierend wirkenden Komponenten zu umgeben.

Bereits die GB 174 891 lehrt, aktivsauerstoffhaltige Verbindungen zwecks Erhöhung der Lagerstabilität mit einer Natriumwasserglaslösung zu besprühen und anschließend zu trocken. Auch im Verfahren der DE-OS 26 52 776 wird Natriumpercarbonat durch Aufbringen einer ausreichenden Menge Silikat auf die durch Kristallisation gewonnenen Natriumpercarbonatteilchen stabilisiert. Eine ausreichende Stabilisierung, insbesondere in Gegenwart von Wasch- und Reinigungsmitteln, wird durch die vorgenannten Verfahren nicht erzielt.

Aus der DE-OS 24 17 572 und DE-PS 26 22 610 sind Verfahren zum Stabilisieren von teilchenförmigem Natriumpercarbonat bekannt, wobei man als Hüllsubstanz entweder eine gemischte Verbindung, die durch Kristallisation eines Natriumcarbonats mit anderen Mineralsalzen wie Natriumbicarbonat und/oder Natriumsulfat gebildet wurde, oder ein Gemisch aus Natriumcarbonat, Natriumsulfat und einem Natriumsilikat verwendet wird. Bei diesen Verfahren wird eine wässrige Lösung der Bestandteile des Hüllmaterials in einer Wirbelschicht auf Natriumpercarbonatpartikel unter Aufrechterhaltung einer Temperatur der Wirbelschicht zwischen 30 und 80 °C aufgesprührt, wobei sich durch Verdampfen des eingebrachten Wassers eine feste Umhüllung ausbildet.

Trotz deutlich verbesserter Stabilität der so umhüllten Natriumpercarbonatpartikel nimmt der Aktivsauerstoffgehalt bei längerer Lagerung in Gegenwart eines Waschmittelpulvers noch zu stark ab.

Bekannt geworden sind auch zahlreiche Verfahren zur wirksamen Stabilisierung von Natriumpercarbonat unter Verwendung von Borverbindungen, wie Borsäuren (DE-PS 28 00 916), Boraten (DE-OS 33 21 082) und Perboraten (DE-PS 26 51 442 und DE-PS 28 10 379). Trotz teilweise sehr guter Stabilisierungswirkung zeigt der Markt zunehmend Interesse an umhülltem Natriumpercarbonat, das frei von Borverbindungen ist.

Eine weitere Gattung von Hüllkomponenten ist aus der US 4,325,933 bekannt: Die Stabilisierung erfolgt hiernach durch Behandlung des Natriumpercarbonats mit einer wässrigen Lösung eines Erdalkalizalzes, darunter Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid. Bei der Behandlung der Natriumpercarbonatpartikel bildet sich auf der Oberfläche derselben eine Schicht aus einem Erdalkalcarbonat, wodurch der hygrokopische Charakter des Natriumpercarbonats gemindert und die Stabilität erhöht wird. Es zeigte sich jedoch, daß derartig stabilisierte Produkte über keine ausreichende Lagerstabilität verfügen.

Die EP-A 0 405 797 lehrt Natriumpercarbonatzusammensetzungen hoher Sicherheit; gemäß einer Ausführungsform enthält die Zusammensetzung eine Verbindung aus der Reihe der anorganischen Magnesiumverbindungen und zusätzlich ein Alkalimetallcarbonat. Bei der genannten

Zusammensetzung handelt es sich nicht um Natriumpercarbonatteilchen mit einer gleichmäßigen, auf den Natriumpercarbonatkern fest haftenden Umhüllung, sondern um ein Stoffgemisch, das auch granuliert sein kann. Bei der Nacharbeitung des in dem genannten Dokument angegebenen Verfahrens zur Herstellung der genannten Zusammensetzungen wurde festgestellt, daß die Lagerstabilität derartiger Zusammensetzungen in Gegenwart eines Waschmittelpulvers in feucht-warmer Umgebung nicht ausreichend ist - siehe die Vergleichsbeispiele VB 2 bis VB 4.

Aufgabe der Erfindung ist demgemäß, neue umhüllte Natriumpercarbonatpartikel mit hoher Lagerstabilität in Gegenwart von Waschmittelpulvern bereitzustellen, wobei die Umhüllung frei von Borverbindungen sein sollte. Die Lagerstabilität der neuen umhüllten Natriumpercarbonatpartikel sollte vorzugsweise diejenige übersteigen, welche mit bisher bekannten borfrei umhüllten Natriumpercarbonatpartikeln erhältlich war. Eine weitere Aufgabe der Erfindung richtet sich auf die Bereitstellung eines geeigneten Verfahrens zur Herstellung besonders lagerstabiler borfrei umhüllter Natriumpercarbonatpartikel.

Gefunden wurden umhüllte Natriumpercarbonatpartikel aus einem Kern aus Natriumpercarbonat und einer Natriumcarbonat enthaltenden Umhüllung, welche 0,5 bis 25 Gew.-% (berechnet hydratfrei) des Natriumpercarbonats, ausmacht, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Umhüllung zusätzlich eine oder mehrere Magnesiumverbindungen aus der Reihe der Salze der Schwefelsäure, Salzsäure und Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen oder der Reaktionsprodukte der genannten Salze mit Natriumcarbonat und/oder anderen gegebenenfalls anwesenden Hüllkomponenten enthält, wobei die Hüllkomponenten teilweise hydratisiert sein können und sich Natriumcarbonat und die eine oder mehrere Magnesiumverbindungen in einer einzigen oder in getrennten Schichten der Umhüllung befinden können.

Die erfindungsgemäßen umhüllten Natriumpercarbonatpartikel bestehen somit aus einem Natriumpercarbonatkern und einer ein- oder mehrschichtigen Umhüllung, welche die stabilisierend wirkenden Komponenten in hydratfreier und/oder teilweise hydratisierter Form enthält. Der Natriumpercarbonatkern ist vollständig von der darauf festhaftenden Umhüllung umgeben, wobei die Dicke der Hüllschicht über das gesamte Korn etwa konstant ist.

Die Menge der Umhüllung, berechnet hydratfrei, macht im allgemeinen 0,5 bis 25 Gew.-% des Natriumpercarbonats aus; zwar ist es möglich, Partikel mit einer Umhüllung unter 0,5 Gew.-% beziehungsweise oberhalb 25 Gew.-% herzustellen, jedoch weisen die Produkte im ersten Fall eine nur mäßige Lagerstabilität auf und im letzten Fall einen entsprechend der zunehmenden Menge an Hüllmaterial reduzierten Gehalt an Aktivsauerstoff.

In bevorzugten Produkten macht die Umhüllung, berechnet hydratfrei, insgesamt etwa 1 bis 15 Gew.-% des Natriumpercarbonats aus.

Erfindungswesentliches Merkmal ist, daß die Umhüllung sowohl Natriumcarbonat als auch eine oder mehrere Magnesiumverbindungen enthält, wobei die genannten Stoffe in wasserfreier und/oder in teilweise hydratisierter Form vorliegen können. Unter "teilweise hydratisiert" wird verstanden, daß in erfundungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikeln die maximal mögliche Wasseraufnahmekapazität der Hüllkomponenten durch Hydratbildung noch nicht erschöpft ist. Im Falle einer beispielsweise aus  $MgSO_4$  und  $Na_2CO_3$  in Form ihrer Hydrate bestehenden Umhüllung ist die Wasseraufnahmekapazität erschöpft, wenn  $Na_2CO_3$  als Monohydrat und  $MgSO_4$  als Heptahydrat vorliegen.

Die Umhüllung enthält eine oder mehrere Magnesiumverbindungen aus der Reihe Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid sowie Magnesiumsalzen einer Carbonsäure mit 1 bis 4 C-Atomen; eingeschlossen sind ferner die Hydrate der genannten Verbindungen. Unter den Magnesiumsalzen der Carbonsäuren, welche eine oder zwei Carboxylgruppen und gegebenenfalls eine oder zwei Hydroxylgruppen enthalten können, wird Magnesiumacetat bevorzugt. Bei der Herstellung einschichtig umhüllter Natriumpercarbonatpartikel kann die Umhüllung auch Reaktionsprodukte der vorgenannten Salze mit Natriumcarbonat und oder anderen gegebenenfalls anwesenden Hüllkomponenten, wie beispielsweise Natriumsilikaten, enthalten; auf diese Weise können beispielsweise auch Magnesiumcarbonat,

basisches Magnesiumcarbonat, gemischte Salze aus Natriumcarbonat und Magnesiumsulfat und im Falle der Anwesenheit von Natriumsilikaten auch Magnesiumsilikate als Bestandteile der Umhüllung auftreten.

Erfnungsgemäß umhüllte Natriumpercarbonatpartikel können eine einschichtige oder mehrschichtige, vorzugsweise zwei- oder dreischichtige, Umhüllung aufweisen. Die Umhüllung bevorzugter umhüllter Natriumpercarbonatpartikel umfaßt mindestens eine Schicht aus im wesentlichen Natriumcarbonat und mindestens eine Schicht aus im wesentlichen einer oder mehreren Magnesiumverbindungen, insbesondere Magnesiumsulfat und Hydrate desselben. Bei dem genannten, mindestens zweischichtigen Aufbau der Umhüllung lassen sich Reaktionen zwischen den verschiedenen Komponenten der Umhüllung auf die jeweilige Grenzfläche der Schichten begrenzen. Eine zwei- oder dreischichtige Umhüllung der vorgenannten Art wirkt sich vorteilhaft auf die Lagerstabilität der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel aus.

Bei zweischichtigem Aufbau der Umhüllung kann die Natriumcarbonat enthaltende Schicht auch andere Stabilisatoren enthalten, sie ist aber vorzugsweise frei von Magnesiumverbindungen. Die zusätzlichen Stabilisatoren sollten in Gegenwart von Natriumcarbonat klar löslich sein und auch in der festen Umhüllung keine Stabilitätsmindernde Wirkung entfalten. Wirksame Komponenten, welche sich in der Natriumcarbonat enthaltenden Schicht befinden können, sind Alkalimetallsilikate, insbesondere

Natriumsilikate mit einem Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  im Bereich von 4 zu 1 bis 1 zu 1, vorzugsweise im Bereich von 2,5 zu 1 bis 3,5 zu 1. Obgleich bei mehrschichtigem Aufbau der Umhüllung die mindestens eine Magnesiumverbindung enthaltende Schicht auch andere Komponenten, darunter auch Natriumcarbonat, enthalten kann, ist es meist zweckmäßiger, in dieser Schicht keine anderen Verbindungen anzutreffen als die infragekommenden Magnesiumverbindungen. Vorzugsweise besteht diese Schicht aus Magnesiumsulfat und/oder teilweise dessen Hydraten oder aus Magnesiumchlorid oder Magnesiumacetat und/oder teilweise deren Hydraten; Magnesiumsulfat mit einem Hydratgehalt zwischen 2 und weniger als 7 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Mol  $\text{MgSO}_4$  wird besonders bevorzugt.

Außer einer im wesentlichen Natriumcarbonat und einer im wesentlichen mindestens eine Magnesiumverbindung enthaltenden Schicht können bevorzugte umhüllte Natriumpercarbonatpartikel zusätzlich eine oder mehrere Schichten aus im wesentlichen Alkalimetallsilikaten, insbesondere Natriumsilikaten der vorgenannten Zusammensetzung, aufweisen.

Bezüglich der Stabilisierungswirkung hat die Reihenfolge des Schichtaufbaus der Umhüllung nur einen mäßigen Einfluß. Die Schichtenfolge kann jedoch einen gewissen Einfluß auf die Rieselfähigkeit der umhüllten Partikel haben. Um ein besonders rieselfähiges Produkt zu erhalten, kann es daher vorteilhaft sein, die Umhüllung so aufzubauen, daß die äußerste Schicht im wesentlichen aus Natriumcarbonat besteht. Umhüllte Partikel mit einem Schichtaufbau in der Reihenfolge von innen nach außen, Magnesiumsulfat,

Natriumcarbonat, Natriumsilikate, wobei diese Stoffe teilweise hydratisiert sein können, zeigen eine ausgezeichnete Lagerstabilität. Die Lagerstabilität derartiger Produkte übersteigt diejenige, welche nur eine Magnesiumsulfat und eine Natriumcarbonatschicht aufweisen und in keiner der beiden Schichten Alkalisilikat enthalten ist.

**Bevorzugte umhüllte Natriumpercarbonatpartikel enthalten in einer oder in mehreren Hüllschichten als stabilisierende Komponenten im wesentlichen Natriumcarbonat und/oder Hydrate desselben in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, berechnet als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , eine oder mehrere Magnesiumverbindungen und/oder Hydrate derselben, insbesondere Magnesiumsulfate, in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, berechnet als  $\text{MgSO}_4$ , und Natriumsilikate und/oder Hydrate derselben mit einem Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  von 4 zu 1 bis 1 zu 1 in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-%, berechnet hydratfrei, wobei sich die angegebenen Mengen jeweils auf Natriumpercarbonat beziehen.**

Zusätzlich zu den genannten Stoffen und den gegebenenfalls daraus entstandenen Reaktionsprodukten können in einer oder mehreren Hüllschichten weitere stabilisierende Komponenten in im allgemeinen geringer Menge, d. h. etwa bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf Natriumpercarbonat, enthalten sein. Bei den zusätzlichen Komponenten handelt es sich insbesondere um typische Aktivsauerstoffstabilisatoren, wie Chelatkomplexe bildende Aminopolycarbonsäuren vom Typ

Ethylendiamintetraessigsäure und Diethylentriamin-pentaessigsäure; Chelatkomplexe bildende Phosphonsäureverbindungen, wie etwa 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Ethylendiamin-tetra-(methylphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta-(methylenphosphonsäure) und deren Salze; wasserlösliche Polymere mit zur Komplexbildung befähigten Carboxyl- und Hydroxylgruppen, wie etwa Polymere auf der Basis von Alphahydroxyacrylsäure; auch Stabilisatoren vom Typ der Pyridincarbonsäuren, wie etwa der Dipicolinsäure, können zugegen sein.

Besonders bevorzugte umhüllte Natriumpercarbonat-partikel mit einem Kern aus durch Kristallisation aus wässriger Phase erzeugtem Natriumpercarbonat enthalten in der Umhüllung Natriumcarbonat und/oder teilweise dessen Hydrat in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%, hydratfreies und/oder teilweise hydrathaltiges Magnesiumsulfat in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%, hydratfreie und/oder teilweise hydrathaltige Natriumsilikate mit einem Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  zwischen 3,5 zu 1 und 2,5 zu 1, in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-% und bei Bedarf eine oder mehrere der vorstehend erwähnten weiteren stabilisierenden Komponenten in einer Menge von 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf Natriumpercarbonat und berechnet hydratfrei.

Sofern durch Sprühgranulation erzeugtes Natriumpercarbonat umhüllt wird, kann die Hüllmenge gegenüber den vorgenannten Mengen reduziert werden, weil hier die Oberfläche der zu umhüllenden Partikel glatter ist als im Falle von durch Kristallisation erzeugten Partikeln. Zur Umhüllung von Natriumpercarbonatpartikeln mit glatter Oberfläche werden 0,5 bis 5 Gew.-% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,5 bis 5 Gew.-% MgSO<sub>4</sub> und 0,2 bis 2 Gew.-% Natriumsilikate (SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O = 2,5 bis 3,5 zu 1), jeweils bezogen auf Natriumpercarbonat, eingesetzt.

Wie aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen hervorgeht, zeichnen sich die erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel gegenüber vorbekannten, gleichfalls borfrei umhüllten Partikeln durch die unerwartet hohe Lagerstabilität in Gegenwart eines zeolithhaltigen Waschmittelturmpulvers aus: Nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte liegt der relative Aktivsauerstoffgehalt (O<sub>a</sub>-Erhalt) erfindungsgemäßer Produkte in Abhängigkeit vom Schichtaufbau, der Hüllmenge sowie dem Herstellverfahren des eingesetzten Natriumpercarbonats zwischen etwa 70 bis nahezu 100 %. Besonders bevorzugte umhüllte Natriumpercarbonatpartikel zeigen unter den genannten Lagerbedingungen in Waschmittelabmischungen nach 8 Wochen einen O<sub>a</sub>-Erhalt zwischen 93 % und etwa 97 %.

Zu den in der Fachwelt häufig angewandten Verfahren zum Aufbringen einer Hüllschicht auf zu stabilisierende Produkte gehören Verfahren im Mischer, wobei das zu stabilisierende Produkt, gegebenenfalls nach Befeuchten desselben, mit pulverförmigen Stabilisatoren behandelt wird, und sogenannte Wirbelschichtverfahren, wobei die Hüllkomponenten in Form einer wässrigen Lösung auf das in der Wirbelschicht befindliche zu stabilisierende Produkt aufgesprührt und das hierbei eingebrachte Wasser gleichzeitig verdampft wird. Es wurde gefunden, daß die Umhüllung von Natriumpercarbonat mit den erfindungsgemäßen Hüllkomponenten in der Wirbelschicht zu einem Produkt mit einer wesentlich höheren Lagerstabilität führt als die vorbekannte Umhüllung in einem Mischer.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel umfaßt das Aufsprühen einer eine oder mehrere Hüllkomponenten enthaltenden wässrigen Lösung auf die in einer Wirbelschicht befindlichen zu umhüllenden Partikel und Verdampfen des Wassers unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur von 30 bis 100 °C, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf die zu umhüllenden Partikel gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge hintereinander mindestens eine Natriumcarbonat

enthaltende wässrige Lösung und mindestens eine ein Magnesiumsalz aus der Reihe Mg-sulfat, Mg-chlorid und Mg-carboxylat einer Carbonsäure mit 1 bis 4 C-Atomen enthaltende wässrige Lösung sprüht, wobei die Gesamtmenge aufgebrachter Hüllkomponenten 1 bis 25 Gew.-% (berechnet hydratfrei), bezogen auf Natriumpercarbonat, beträgt.

Vorzugsweise werden die Natriumcarbonat und die Magnesiumsalz enthaltende Lösung hintereinander aufgesprüht; besonders zweckmäßig ist es, wenn als äußerste Schicht der Partikel eine Soda enthaltende Schicht aufgebracht wird. Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird zunächst eine im wesentlich Natriumcarbonat enthaltende wässrige Lösung, sodann eine im wesentlichen Magnesiumsulfat enthaltende wässrige Lösung und zuletzt erneut eine im wesentlichen Natriumcarbonat enthaltende Lösung auf die zu umhüllenden Partikel aufgesprüht.

Gemäß einer weiteren Ausbildungsform des Verfahrens wird eine Natriumcarbonat enthaltende Lösung verwendet, welche zusätzlich Alkalimetallsilikate, vorzugsweise Natriumsilikate, enthält. Alternativ hierzu können auch eine oder mehrere im wesentlichen aus einem Alkalimetallsilikat und/oder teilweise deren Hydraten bestehende Hüllschichten aufgebaut werden, indem eine wässrige Lösung eines oder mehrerer Alkalimetallsilikate, wie beispielsweise eine Natriumwasserglaslösung, auf die zu umhüllenden Partikel, welche bereits eine oder mehrere Hüllschichten aufweisen können, aufgesprüht wird. Bei

**Verwendung einer Natriumsilikate enthaltenden Lösung wird ein Molverhältnis von SiO<sub>2</sub> zu Na<sub>2</sub>O von 4 zu 1 bis 1 zu 1, vorzugsweise 2,5 zu 1 bis 3,5 zu 1 und insbesondere etwa 3 bis 3,5 zu 1, zugrundegelegt.**

**Sofern die Hüllkomponenten Natriumcarbonat und die eine oder mehrere Magnesiumverbindungen in einer einzigen Hüllschicht angeordnet sein sollen, werden die Natriumcarbonatlösung und die Magnesiumsalzlösung, vorzugsweise Magnesiumsulfatlösung, aus zwei getrennten, in geeigneter Weise in der Wirbelschicht positionierten Düsen oder unter Verwendung einer Dreistoffdüse mit Außenmischung auf die zu umhüllenden Partikel gesprührt. Auch bei dieser Ausführungsform kann die Natriumcarbonat enthaltende Lösung gleichzeitig Alkalimetallsilikate enthalten; zusätzlich können die Lösungen weitere mit Natriumcarbonat beziehungsweise den Magnesiumverbindungen kompatible Stabilisatoren enthalten.**

**Die jeweiligen Lösungen werden in einer solchen Menge auf die zu umhüllenden Partikel aufgesprührt, daß die resultierenden umhüllten Partikel die bereits zuvor genannten Mengen an Hüllkomponenten in einer oder mehreren Schichten aufweisen. Die Konzentration der Hüllkomponenten in den aufzusprühenden Lösungen ist an sich beliebig, jedoch werden möglichst hochkonzentrierte Lösungen bevorzugt, um die Menge an zu verdampfendem Wasser möglichst niedrig zu halten. Vorzugsweise werden eine nahezu gesättigte Natriumcarbonatlösung und eine nahezu gesättigte Magnesiumsalz-, insbesondere Magnesiumsulfatlösung,**

verwendet; Natriumsilikate werden vorzugsweise in Form einer Wasserglaslösung (35 bis 40 °Baumé), die SiO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>O in einem Molverhältnis von etwa 3,5 zu 1 enthält, verwendet.

Die Technik des Aufbringens einer eine oder mehrere Hülkkomponenten enthaltenden wässrigen Lösung auf zu umhüllende Partikel, also Natriumpercarbonat oder bereits teilweise umhülltes Natriumpercarbonat in der Wirbelschicht ist dem Fachmann bekannt - beispielhaft wird auf die DE-PS 26 22 610 verwiesen. In einer üblichen kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Wirbelschichtvorrichtung wird aus dem zu umhüllenden Natriumpercarbonat unter Verwendung der Trocknungsluft eine Wirbelschicht aufgebaut. Aus einer oder mehreren Düsen werden gleichzeitig oder hintereinander die Hülkkomponenten enthaltenden wässrigen Lösungen aufgesprührt, wobei gleichzeitig das mit den Lösungen eingebrachte Wasser verdampft wird. Die Menge der Trocknungsluft sowie die Temperatur derselben richten sich sowohl nach der Menge des mit den Lösungen in die Wirbelschicht eingebrachten Wassers als auch nach dem gewünschten Trocknungsgrad. Der Fachmann wird die genannten Parameter so aufeinander abstimmen, daß in der Wirbelschicht eine Temperatur im Bereich von 30 bis 100 °C, vorzugsweise 50 bis 80 °C, aufrechterhalten wird. Es kann ferner zweckmäßig sein, wenn die aufzusprühenden Lösungen bereits eine Temperatur im Bereich von 30 bis 80 °C aufweisen. Soweit erforderlich, können die umhüllten Partikel bei 60 bis 100 °C, insbesondere 70 bis 90 °C, nachgetrocknet werden, um eine ausreichende Dehydratisierung der hydratbildenden Hülkkomponenten zu erzielen.

Zur kontinuierlichen Herstellung mehrschichtig umhüllter Natriumpercarbonatpartikel lassen sich vorzugsweise rinnenförmige Wirbelschichttrockner mit zwei oder mehreren Sprühzonen und, sofern erforderlich, einer Nachtrocknungszone verwenden.

Die zu umhüllenden Natriumpercarbonatpartikel können nach einem beliebigen Herstellungsverfahren für Natriumpercarbonat erzeugt worden sein. Zu nennen sind insbesondere: (i) Naßverfahren, wobei Soda und Wasserstoffperoxid in wässriger Phase umgesetzt und das resultierende Natriumpercarbonat aus der Mutterlauge abgetrennt wird; (ii) Verfahren, wobei feste Soda direkt mit Wasserstoffperoxid umgesetzt wird; (iii) sogenannte Sprühgranulationsverfahren, wobei in einem Wirbelschichttrockner mit oder ohne klassierendem Austrag auf in der Wirbelschicht befindliche Natriumpercarbonatkeime eine Sodalösung und eine Wasserstoffperoxidlösung oder eine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltende Lösung unter gleichzeitigem Verdampfen von Wasser solange aufgesprührt werden, bis die gewünschte Korngröße erreicht ist - beispielhaft wird auf das Verfahren gemäß DE-OS 27 33 935 verwiesen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind darin zu sehen, daß hiermit gleichförmig umhüllte Natriumpercarbonatpartikel mit einer ein- oder mehrschichtigen Umhüllung erhältlich sind, welche sich durch eine außergewöhnlich gute Lagerstabilität auszeichnen. Das Prinzip der Aufbringung einer Umhüllung auf Natriumpercarbonatpartikel und geeignete Vorrichtungen hierfür sind per se der Fachwelt bekannt und erprobt; die Durchführung des Verfahrens ist einfach und die Menge der aufzubringenden Umhüllung läßt sich problemlos steuern.

Die erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel lassen sich als Bleichkomponente in Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen verwenden. Derartige Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß das darin enthaltende umhüllte Natriumpercarbonat selbst in Gegenwart von Zeolithen eine unerwartet hohe Lagerstabilität aufweist, so daß es während der üblichen Lagerung derartiger Zusammensetzungen nur zu einem sehr langsamem Verlust an Aktivsauerstoff kommt. Die in Betracht kommenden Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen bestehen aus 1 bis 99 Gew.-% des erfindungsgemäßen umhüllten Natriumpercarbonats und aus der restlichen Menge bis 100 Gew.-% anderen üblichen Komponenten derartiger Zusammensetzungen. Unter diesen Komponenten sind insbesondere zu nennen:

1. Oberflächenaktive Mittel aus der Reihe der kationischen, anionischen, nicht-ionischen, amphoteren oder ampholytischen oberflächenaktiven Mittel.
2. Anorganische und/oder organische Builder, deren Hauptwirkung darin besteht, die für die Härte des Wassers verantwortlichen Metallionen zu sequestrieren beziehungsweise komplexieren, beispielsweise Zeolithe, Schichtsilikate, Polyphosphate, Aminopolyessigsäuren und Aminopolyphosphonsäuren sowie Polyoxykarbonsäuren.

3. Alkalische und anorganische Elektrolyte, wie beispielsweise Alkanolamine und Silikate, Carbonate und Sulfate.
4. Bleichaktivatoren aus der Reihe der N-Acyl-verbindungen und O-Acyl-verbindungen, beispielsweise Tetraacetylenthylendiamin (TAED).
5. Weitere Bestandteile der Mittel können sein, Stabilisatoren für Peroxide, wie insbesondere Magnesiumsalze, Antidepositionsmittel, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Enzyme, Desinfektionsmittel, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe, Farbstoffe und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes. Bezuglich einzelner unter die Stoffklassen 1 bis 5 zählender Verbindungen wird beispielhaft auf die DE-OS 33 21 082, Seiten 14-30 verwiesen.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen deutlich die wesentlich höhere Stabilisierungswirkung der erfundungsgemäßen Umhüllung im Vergleich zu ähnlich aufgebauten und ähnlich hergestellten vorbekannten borfreien Umhüllungen auf Natriumpercarbonat.

**Beispiele****a) Allgemeine Beschreibung der nicht-erfindungsgemäßen  
Umhüllung in einem Mischer:**

In einem Pflugschar-Mischer wird das zu umhüllende Natriumpercarbonat, das herstellungsbedingt eine Feuchte um 5 bis 10 Gew.-% aufweist, unter beständigem Mischen mit der oder den Hüllkomponenten behandelt. Sofern trockenes Natriumpercarbonat zum Einsatz gelangt, wird dieses zunächst durch Besprühen mit Wasser oder einer eine oder mehrere Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen Lösung auf den vorgenannten Feuchtegehalt gebracht und anschließend mit weiteren Hüllkomponenten gemischt. Magnesiumsulfat wurde als Heptahydrat, Natriumcarbonat als calcinierte Soda eingesetzt; Alkalisilikat wurde in Form einer Natriumwasserglaslösung ( $37^{\circ}\text{Bé}$ ) ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = \text{ca. } 3,5 \text{ zu } 1$ ) eingesetzt und auf trockenes Natriumpercarbonat aufgesprührt. Nach beendetem Mischen wird das umhüllte Produkt bei 60 bis  $70^{\circ}\text{C}$  in einem Wirbelschichttrockner bis zu einer Restfeuchte (nach Karl Fischer) von unter 0,5 % getrocknet.

**b) Allgemeine Beschreibung der erfindungsgemäßen  
Umhüllung in der Wirbelschicht:**

In einem Labor-Wirbelschichttrockner werden auf eine unter Verwendung der Trocknungsluft (Zulufttemperatur 100 bis  $110^{\circ}\text{C}$ ) aufgebaute Wirbelschicht aus dem zu umhüllenden

Natriumpercarbonat (NaPc) gleichzeitig oder hintereinander die Hüllekomponenten enthaltenden wässrigen Lösungen aufgesprüht, wobei die Temperatur der Wirbelschicht im Bereich von 40 bis 60 °C gehalten wird; nachgetrocknet wird bei 80 bis 90 °C. Das Aufsprühen der Lösungen erfolgt unter Verwendung von üblichen Zweistoffdüsen mit Luft als Treibmittel, wobei zur Herstellung einschichtiger erfindungsgemäßer Umhüllungen die zu verwendenden Lösungen mittels zwei Zweistoffdüsen, vorzugsweise aber mittels einer Dreistoffdüse mit Außenmischung aufgebracht werden.

Eingesetzte wässrige Lösungen: MgSO<sub>4</sub>-Lösung (30 bzw. 20 Gew.-% MgSO<sub>4</sub>); Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (30 bzw. 20 Gew.-% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); Natriumsilikatlösung ca. 37 °Bé (SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O etwa 3,5 : 1); kombinierte Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Natriumsilikate-Lösung (20 Gew.-% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 8 Gew.-% Natriumsilikate) - zur Herstellung wurde eine Natriumwasserglaslösung mit ca. 37 °Bé und einem SiO<sub>2</sub> zu Na<sub>2</sub>O-Molverhältnis von etwa 3,5 zu 1 eingesetzt. Temperatur der aufzusprühenden Lösungen 30 bis 40 °C.

c) Bestimmung der Lagerstabilität in Waschmittelabmischungen:

Handelsübliches Waschmittelturmpulver (Persil Supra TP), das phosphatfrei, aber zeolithhaltig ist, Aktivator TAED und das zu untersuchende Natriumpercarbonat wurden in einer solchen Menge gemischt, daß das Gemisch 5 % TAED enthielt und der O<sub>a</sub>-Gehalt etwa 2,35 Gew.-% betrug.

400 g beziehungsweise 800 g (ab Beispiel 5 und ab Vergleichsbeispiel 10) des Gemisches werden in handelsüblichen, wasserabweisend imprägnierten und verklebten E1-Waschmittelpaketen bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte im Klimaschränk gelagert. Pro Entnahmetermin - nach 2, 4 und 8 Wochen - wird ein Paket gelagert. Der O<sub>a</sub>-Gehalt wird in üblicher Weise jodometrisch bestimmt; aus dem Ausgangs-O<sub>a</sub>-Gehalt und dem O<sub>a</sub>-Gehalt nach 2, 4 und 8 Wochen wird der jeweilige O<sub>a</sub>-Erhalt in % ermittelt.

**Beispiele B 1 bis B 4 und Vergleichsbeispiele VB 1 bis VB 4**

Tabelle 1 zeigt die Lagerstabilität in Waschmittelabmischungen des nicht-umhüllten Natriumpercarbonats (VB 1), das als Ausgangsprodukt für die in der Tabelle 1 angeführten umhüllten Natriumpercarbonatpartikel der Beispiele B 1 bis B 4 und Vergleichsbeispiele VB 2 bis VB 4 sowie für die Vergleichsbeispiele VB 5 bis VB 9 gemäß Tabelle 3.

Die zwei- und dreischichtige erfindungsgemäße Umhüllung erfolgte in der in der ersten Spalte der Tabelle 1 angegebenen Reihenfolge der Hüllkomponenten. Bei der nicht-erfindungsgemäßen Umhüllung im Mischer wurden MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gleichzeitig eingesetzt; Restfeuchte des verwendeten NaPc bei VB 2 und VB 3 ca. 7 %; bei VB 4 wurde NaPc zunächst mit einer Wasserglaslösung befeuchtet.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Lagerstabilität von erfundungsgemäß umhülltem Natriumpercarbonat diejenige von im Mischer umhülltem Produkt trotz gleicher Hüllmenge wesentlich übersteigt.

Tabelle 2 zeigt den Aktivsauerstoffgehalt ( $O_2$ -Gehalt) von im Mischer und in der Wirbelschicht umhülltem Natriumpercarbonat nach der Herstellung desselben und nach 10-wöchiger Lagerung (ohne Waschmittel-abmischung). Erfundungsgemäß umhülltes Natriumpercarbonat zeichnet sich dadurch aus, daß der  $O_2$ -Gehalt während der Lagerung in wesentlich geringerem Umfang abnimmt.

**Tabelle 1:** Lagerstabilität von NaPc \*) - umhüllt und nicht umhüllt - in Waschmittelaufschüttungen

NaPc nicht umhüllt (Ausgangspräprodukt für VB2 bis VB4 und B1 bis B4)	Vergleichsbeispiele			Beispiele (Erfindung)		
	VB- Nr.	0- nach Wochen 2 4 8	B- Nr. 2 4 8	0- Erhalt (%) nach Wochen 2 4 8	B- Erhalt (%) nach Wochen 2 4 8	
<b>NaPc umhüllt</b>			<b>Umhüllung im Mischer</b>			<b>Umhüllung in der Wirbelschicht</b>
2,5 % MgSO <sub>4</sub>	2	84	78	46	1	91
2,5 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					66	61
5,0 % MgSO <sub>4</sub>	3	84	80	55	2	96
5,0 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					88	71
2,5 % MgSO <sub>4</sub>					3	97
2,5 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					86	70
1,0 % Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> **)						
5,0 % MgSO <sub>4</sub>	4	85	75	58	4	99
5,0 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					91	76
2,0 % Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>						

\*) NaPc = Natriumpercarbonat; eingesetzt wurde ein durch Kristallisation gewonnenes NaPc  
 \*\*) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> = Natriumwasserglas (SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O = 3,5 : 1)

**Tabelle 2:** O<sub>a</sub>-Gehalt (Gew.-%) des Napc in Abhängigkeit von der Umhellungsmethode (10-wöchige Lagerung des Napc in einer Kunststoffflasche)

## **Umhüllung im Mischer**

Umhüllung Menge/Stoff	VB- Nr.	$O_a$ (%) Start	$O_a$ (%) gelagert	B- Nr.	$O_a$ (%) Start	$O_a$ (%) gelagert
2,5 % $MgSO_4$	2	13,58	10,13	1	13,44	13,29
2,5 % $Na_2CO_3$						
5,0 % $MgSO_4$						
5,0 % $Na_2CO_3$	4	12,69	11,16	4	12,24	11,97
2,0 % $NaWgI$						

**Vergleichsbeispiele VB 5 bis VB 9**

Das Natriumpercarbonat gemäß VB 1 wurde in der Wirbelschicht mit den in Tabelle 3 angegebenen vorbekannten Stoffen und vorbekannten Stoffkombinationen umhüllt. Die Lagerstabilität in Waschmittelabmischungen ist unzureichend, was besonders nach 8-wöchiger Lagerung deutlich wird.

Tabelle 3: Lagerstabilität von NaPC - umhüllt in der Wirbelschicht - in Waschmittelaabmischungen (Vergleichsbeispiele)

Menge (Gew.-%), bez. auf NaPC, und Art der Ölkomponenten	VB- Nr.	O <sub>a</sub> -Erhalt (%) nach Wochen			
		4	6	8	10
NaPC nicht umhüllt (Ausgangsprodukt für VB5 bis VB9	1	75	87	34	
5,0 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	83	63	39	
2,5 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *)	6	88	74	46	
2,5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
2,5 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7	82	72	40	
2,5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *)					
1,0 % NaWgI					
5,0 % NaWgI **)	8	79	58	31	
5,0 % MgSO <sub>4</sub>	9	89	74	51	

\*) Die Ölkomponenten waren in einer einzigen Lösung gelöst  
\*\*) NaWgI = Natriumwasserglas (SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O = 3,5 zu 1)

**Beispiele B 5 bis B 7 und Vergleichsbeispiel 10**

Tabelle 4 zeigt die Lagerstabilität in Waschmittelabmischungen. Eingesetzt wurde handelsübliches, nicht umhülltes Natriumpercarbonat der Anmelderin (VB 10), das durch Umsetzung von Soda mit Wasserstoffperoxid in wäßriger Phase, Kristallisation des NaPc, Abtrennung aus der wäßrigen Phase und Trocknung hergestellt wurde.

Umhüllt wurde jeweils mit Magnesiumsulfat (5 Gew.-%), Natriumcarbonat (5 Gew.-%) und Natriumwasserglas (2 Gew.-%;  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} = 3,5$  zu 1) - Gew.-% beziehen sich auf eingesetztes NaPc. Die Umhüllung erfolgt einstufig (B 5) unter gleichzeitiger Verwendung einer  $\text{MgSO}_4$ -Lösung und einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Natriumwasserglas enthaltenden wäßrigen Lösung, welche mittels einer Dreistoffdüse auf NaPc gesprührt wurden. Bei zweischichtiger Umhüllung (B 6) wurden die genannten Lösungen hintereinander mittels einer Zweistoffdüse eingesetzt. Bei dreischichtiger Umhüllung (B 7) wurden die  $\text{MgSO}_4$ -Lösung, eine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und zuletzt eine Natriumwasserglaslösung hintereinander aufgesprührt.

Bei zwei- und dreischichtiger Umhüllung wird eine wesentlich bessere Stabilisierung erzielt als bei einschichtiger Umhüllung.

Tabelle 4: Lagerstabilität von handelsüblichem NaPC (hergestellt durch Kristallisation) ohne Umhüllung und mit ein-/zwei-/dreischichtiger erfundungsgemäßer Umhüllung in Waschmittelmischungen

NaPC nicht umhüllt (Ausgangsprodukt für B 5 bis B 7)	VB- bzw. B-Nr.	O <sub>a</sub> -Erhalt (%) nach Wochen		
		4	8	8
<u>Umhüllung</u>				
einschichtig *)	B 5	93	86	75
zweischichtig **)	B 6	98	97	95
dreischichtig ***)	B 7	96	95	93

\*) Gesamtmenge der Umhüllung, berechnet hydratfrei, jeweils 12 Gew.-%, bezogen auf NaPC, bestehend aus 5 % MgSO<sub>4</sub>, 5 % NaCO<sub>3</sub> und 2 % NaWgl.

\*\*) Die innere Schicht besteht aus MgSO<sub>4</sub>, bzw. Hydraten desselben und die äußere Schicht aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Natriumsilikaten bzw. Hydraten der benannten Stoffe.

\*\*\*) Die innere Schicht besteht aus MgSO<sub>4</sub>, bzw. Hydraten desselben, die zweite Schicht aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bzw. Hydraten desselben und die äußere Schicht aus Natriumsilikaten.

**Beispiele B 8 und B 9, Vergleichsbeispiel VB 11**

Eingesetzt wurde ein Natriumpercarbonat (VB 11), das durch Sprühgranulation in der Wirbelschicht in Analogie zum Verfahren der DE 27 33 935 hergestellt wurde; 10 % der Partikel wiesen einen Korndurchmesser zwischen 0,2 und 0,5 mm, 70 % einen solchen zwischen 0,5 und 0,7 mm und 20 % zwischen 0,7 und 1,0 mm auf.

Es wurde erfindungsgemäß in der Wirbelschicht umhüllt, indem zunächst eine  $MgSO_4$ -Lösung und anschließend eine Lösung aus  $Na_2CO_3$  und Natriumwasserglas ( $SiO_2 \cdot Na_2O = 3,5$  zu 1) aufgesprüht wurden. Temperatur der Sprühlösungen 40 °C. Temperatur der Wirbelschicht während des Aufsprühens 50 bis 60 °C; Temperatur der Wirbelschicht bei der Nachtrocknung 80 °C.

Die Beispiele belegen die außerordentliche Steigerung der Lagerstabilität erfindungsgemäß umhüllter Natriumpercarbonatpartikel.

Tabelle 5: Lagerstabilität von NaPc, hergestellt durch Sprühgranulation in der Wirbelschicht mit und ohne Umhüllung, in Waschmittelabmischungen

VB- und B-Nr.	NaPc - nicht umhüllt	O <sub>a</sub> -Erhalt (%) nach Wochen		
		8	4	2
VB 11		89	79	65
NaPc - umhüllt mit				
5,0 % MgSO <sub>4</sub>		88 *)		
5,0 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			100	100
2,0 % Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>				97
2,5 % MgSO <sub>4</sub>		89 *)		
2,5 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			100	99
1,0 % Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>				93

\*) Zweischichtige Umhüllung, wobei die innere Schicht aus MgSO<sub>4</sub> bzw. Hydraten desselben und die äußere Schicht aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie Natriumsilikaten bzw. Hydraten der genannten Stoffe besteht.

**Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, Verfahren zu  
deren Herstellung und deren Verwendung**

**Patentansprüche**

- 1. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel aus einem Kern aus Natriumpercarbonat und einer Natriumcarbonat enthaltenden Umhüllung, welche 0,5 bis 25 Gew.-% (berechnet hydxfrei) des Natriumpercarbonats, ausmacht,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die UMHÜLLUNG Zusätzlich eine oder mehrere Magnesiumverbindungen aus der Reihe der Salze der Schwefelsäure, Salzsäure und Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen oder der Reaktionsprodukte der genannten Salze mit Natriumcarbonat und/oder anderen gegebenenfalls anwesenden Hüllkomponenten enthält,  
wobei die Hüllkomponenten teilweise hydratisiert sein können und sich Natriumcarbonat und die eine oder mehrere Magnesiumverbindungen in einer einzigen oder in getrennten Schichten der UMHÜLLUNG befinden können.**
- 2. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die UMHÜLLUNG mindestens eine Schicht aus im wesentlichen Natriumcarbonat und/oder teilweise Hydraten desselben und mindestens eine Schicht aus**

im wesentlichen einer oder mehreren Magnesiumverbindungen, insbesondere Magnesiumsulfat und/oder teilweise Hydraten desselben, umfaßt.

3. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Umhüllung zusätzlich eine Schicht aus im wesentlichen einem oder mehreren Alkalimetallsilikaten und/oder teilweise deren Hydraten, insbesondere Natriumsilikaten, enthält oder Alkalimetallsilikat in einer oder mehreren Natriumcarbonat und/oder mindestens eine Magnesiumverbindung enthaltenden Schicht anwesend ist.
4. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Umhüllung eine im wesentlichen Magnesiumsulfate, eine im wesentlichen Soda und eine im wesentlichen Natriumsilikate enthaltende Schicht umfaßt, wobei die genannten Stoffe auch teilweise in Form ihrer Hydrate vorliegen können und die genannte Schichtenfolge von innen nach außen bevorzugt wird.
5. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Umhüllung 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Natriumpercarbonat, ausmacht und die umhüllten Partikel in der oder den Hüllschichten als stabilisierende Hüllkomponenten im wesentlichen

Natriumcarbonat oder/und Hydrate desselben in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, berechnet als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , eine oder mehrere Magnesiumverbindungen, insbesondere Magnesiumsulfat oder/und dessen Hydrate, in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, berechnet als  $\text{MgSO}_4$ , und Natriumsilikate oder/und deren Hydrate mit einem Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  von 4 zu 1 bis 1 zu 1 in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-%, berechnet hydratfrei, jeweils bezogen auf Natriumpercarbonat, enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung umhüllter Natriumpercarbonatpartikel der Ansprüche 1 bis 5 durch Aufbringen einer Umhüllung aus festen Hüllkomponenten auf Natriumpercarbonatpartikel, umfassend das Aufsprühen einer eine oder mehrere Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen Lösung auf die in einer Wirbelschicht befindlichen zu umhüllenden Partikel und Verdampfen des Wassers unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur von 30 bis 100 °C, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die zu umhüllenden Partikel gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge hintereinander mindestens eine Natriumcarbonat enthaltende wäßrige Lösung und mindestens eine ein Magnesiumsalz aus der Reihe Mg-sulfat, Mg-chlorid und Mg-carboxylat einer Carbonsäure mit 1 bis 4 C-Atomen enthaltende wäßrige Lösung sprüht, wobei die Gesamtmenge aufgebrachter Hüllkomponenten 0,5 bis 25 Gew.-% (berechnet hydratfrei), bezogen auf Natriumpercarbonat, beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Natriumcarbonat und die Magnesiumsalz  
enthaltende Lösung hintereinander aufsprüht, wobei  
vorzugsweise die Natriumcarbonat enthaltende  
Lösung nach der Magnesiumsalz enthaltenden Lösung  
aufgesprüht wird und Magnesiumsulfat als  
bevorzugtes Magnesiumsalz verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man eine Natriumcarbonat enthaltende Lösung  
verwendet, welche zusätzlich ein oder mehrere  
Alkalimetallsilikate, vorzugsweise  
Natriumsilikate, enthält, oder daß man unter  
Verwendung einer im wesentlichen ein oder mehrere  
Alkalimetallsilikate, vorzugsweise  
Natriumsilikate, enthaltenden wäßrigen Lösung eine  
weitere Hüllschicht durch Aufsprühen in der  
Wirbelschicht ausbildet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Natriumcarbonat in einer Menge von 0,2 bis 10  
Gew.-%, ein Magnesiumsalz, insbesondere  
Magnesiumsulfat, in einer Menge von 0,2 bis 10  
Gew.-% und Natriumsilikate mit einem Molverhältnis  
von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  von 4 zu 1 bis 1 zu 1,  
vorzugsweise 2,5 zu 1 bis 3,5 zu 1, in einer Menge  
von 0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf  
Natriumpercarbonat, auf Natriumpercarbonat  
aufgesprüht werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß durch Kristallisation aus wässriger Phase  
erzeugtes Natriumpercarbonat umhüllt wird und die  
aufgesprühte Menge an Natriumcarbonat 2 bis 6  
Gew.-%, die Menge an Magnesiumsulfat 2 bis 6 Gew.-%  
und die Menge an Natriumsilikaten mit einem  
Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  von 2,5 zu 1 bis  
3,5 zu 1 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils berechnet  
hydratfrei und bezogen auf Natriumpercarbonat,  
beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß durch Sprühgranulation hergestelltes  
Natriumpercarbonat umhüllt wird und die als  
Umhüllung aufgesprühte Menge an Natriumcarbonat  
0,5 bis 5 Gew.-%, die Menge an Magnesiumsulfat 0,5  
bis 5 Gew.-% und die Menge an Natriumsilikaten mit  
einem Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  von 2,5 zu 1  
bis 3,5 zu 1 0,2 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen  
auf Natriumpercarbonat, beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß in der Wirbelschicht eine Temperatur im  
Bereich von 50 bis 80 °C aufrechterhalten wird.
13. Verwendung der umhüllten Natriumpercarbonat-  
partikel der Ansprüche 1 bis 5 oder erhalten nach  
einem Verfahren der Ansprüche 6 bis 12 als  
Bleichelementen in Wasch-, Reinigungs- und  
Bleichmitteln, insbesondere in zeolithhaltigen  
Wasch- und Bleichmitteln.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 94/01271
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C01B15/10 C11D3/39 C11D17/00
---

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC
---

B. FIELDS SEARCHED
--------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C01B C11D
--

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
---

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 226 460 (INTEROX) 15 November 1974 cited in the application see page 1, line 26 - page 2, line 9 see page 2, line 34 - page 4, line 8 see table 1 see claims 1,5-10 ---	1,2,6, 12,13
A	EP,A,0 405 797 (TOKAI DENKA KK) 2 January 1991 cited in the application see page 1, line 24 - page 2, line 9 see examples 5-7,9 see claims 1-3,5 ---	1,2,4,5, 13 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*B\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

5 August 1994

24.08.94

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016
---

Authorized officer
--------------------

Van der Poel, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 94/01271
--

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,26 22 610 (INTEROX) 9 December 1976 cited in the application see page 2, paragraph 2 - page 6, paragraph 5 see claims ---	1-13
A	FR,A,2 424 228 (KAO SOAP CO., LTD.) 23 November 1979 cited in the application see page 3, line 28 - page 5, line 3 see claims 1-7 ---	1,2,5
A	EP,A,0 546 815 (UNILEVER N.V.) 16 June 1993 see page 2, line 21 - line 46 ---	1,6,13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/01271

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2226460	15-11-74	LU-A-	67482	21-11-74
		LU-A-	68831	20-08-75
		AU-A-	6762374	09-10-75
		BE-A-	813645	14-10-74
		CH-A-	586160	31-03-77
		DE-A, C	2417572	14-11-74
		GB-A-	1466799	09-03-77
		JP-C-	1207098	11-05-84
		JP-A-	50121174	22-09-75
		JP-B-	58024361	20-05-83
		SE-B-	414646	11-08-80
		US-A-	4105827	08-08-78
EP-A-0405797	02-01-91	JP-A-	3028111	06-02-91
DE-A-2622610	09-12-76	LU-A-	72575	10-02-77
		BE-A-	842014	22-11-76
		FR-A, B	2324574	15-04-77
		GB-A-	1538893	24-01-79
FR-A-2424228	23-11-79	JP-C-	1325435	16-07-86
		JP-A-	54143799	09-11-79
		JP-B-	57007081	08-02-82
		DE-A-	2915980	08-11-79
		GB-A, B	2019825	07-11-79
		US-A-	4325933	20-04-82
EP-A-0546815	16-06-93	CA-A-	2084606	12-06-93
		US-A-	5258133	02-11-93

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01271

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C01B15/10 C11D3/39 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C01B C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 226 460 (INTEROX) 15. November 1974 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 26 - Seite 2, Zeile 9 siehe Seite 2, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 8 siehe Tabelle 1 siehe Ansprüche 1,5-10	1,2,6, 12,13
A	EP,A,0 405 797 (TOKAI DENKA KK) 2. Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 24 - Seite 2, Zeile 9 siehe Beispiele 5-7,9 siehe Ansprüche 1-3,5	1,2,4,5, 13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benennung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht koliziert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeligend ist
- \*'A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts
5. August 1994	24.08.94
Name und Postanschrift der internationale Recherchebehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Van der Poel, W

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01271

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,26 22 610 (INTEROX) 9. Dezember 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Absatz 2 - Seite 6, Absatz 5 siehe Ansprüche ---	1-13
A	FR,A,2 424 228 (KAO SOAP CO., LTD.) 23. November 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 28 - Seite 5, Zeile 3 siehe Ansprüche 1-7 ---	1,2,5
A	EP,A,0 546 815 (UNILEVER N.V.) 16. Juni 1993 siehe Seite 2, Zeile 21 - Zeile 46 -----	1,6,13

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01271

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2226460	15-11-74	LU-A- 67482 LU-A- 68831 AU-A- 6762374 BE-A- 813645 CH-A- 586160 DE-A,C 2417572 GB-A- 1466799 JP-C- 1207098 JP-A- 50121174 JP-B- 58024361 SE-B- 414646 US-A- 4105827	21-11-74 20-08-75 09-10-75 14-10-74 31-03-77 14-11-74 09-03-77 11-05-84 22-09-75 20-05-83 11-08-80 08-08-78
EP-A-0405797	02-01-91	JP-A- 3028111	06-02-91
DE-A-2622610	09-12-76	LU-A- 72575 BE-A- 842014 FR-A,B 2324574 GB-A- 1538893	10-02-77 22-11-76 15-04-77 24-01-79
FR-A-2424228	23-11-79	JP-C- 1325435 JP-A- 54143799 JP-B- 57007081 DE-A- 2915980 GB-A,B 2019825 US-A- 4325933	16-07-86 09-11-79 08-02-82 08-11-79 07-11-79 20-04-82
EP-A-0546815	16-06-93	CA-A- 2084606 US-A- 5258133	12-06-93 02-11-93